

dung (A, B) wird in DMF mit dem Kupplungsreagens PyBop, die Oximbindung in Acetat-Puffer (pH = 4.5; C, D) und die Thioetherbindung in einem Puffer bei pH 7 (oder zusammen mit der Oximbindung bei pH 4; C) geknüpft. Im allgemeinen läuft die Reaktion bei Raumtemperatur in weniger als zwei Stunden vollständig ab.

**TASP I** wurde durch sequentielle Abspaltung der Boc- (TFA), Alloc- ( $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2/\text{Bu}_3\text{SnH}$ ) und Dde- (2%  $\text{H}_2\text{NNH}_2$  in DMF) Aminoschutzgruppen im Templat **T**<sup>1</sup> und jeweils anschließender Kondensation von **L**<sup>1</sup>–**L**<sup>3</sup> in DMF über aktivierte N- und C-terminale Carboxygruppen (1 Äquiv., PyBop, Strategie A') synthetisiert. Nach Abspaltung der Schutzgruppen (TFA) wurden die Zielverbindungen durch präparative HPLC (Vydac, C18) gereinigt und durch ES-MS charakterisiert (Abb. 3c).

Für die Synthese von **TASP II** wurde die Boc-Aminoschutzgruppe im Templat **T**<sup>2</sup> abgespalten (TFA) und das Amin mit BocHNOCH<sub>2</sub>COOH gekuppelt (PyBop, DMF). Im zweiten Schritt wurde die Alloc-Schutzgruppe mit  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2/\text{Bu}_3\text{SnH}$  entfernt und AllocHNOCH<sub>2</sub>COOH an die  $\epsilon\text{-NH}_2$ -Gruppe des Lysinrestes gekuppelt (PyBop, DMF). Nach Abspaltung der Fmoc-Gruppe mit 20% Piperidin in DMF wurde **L**<sup>4</sup> über die C-terminale Carboxygruppe an die freie  $\epsilon\text{-NH}_2$ -Gruppe in **T**<sup>2</sup> geknüpft (PyBop, 1 Äquiv.). Nach Entfernen der Dde-Schutzgruppe mit 2%  $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in DMF wurde **L**<sup>5</sup> auf die gleiche Weise fixiert. Im folgenden wurden alle säurelabilen Schutzgruppen mit TFA abgespalten, der N-terminale Serinrest in **L**<sup>4</sup> mit  $\text{NaO}_4$  oxidiert und die erste Oximbindung geknüpft. Im letzten Schritt wurde die Alloc-Gruppe mit  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2/\text{Bu}_3\text{SnH}$  entfernt, der N-terminale Serinrest in **L**<sup>5</sup> in die Aldehydform ( $\text{NaO}_4$ ) überführt und die zweite Oximbindung gebildet. Die Zielverbindungen wurden durch ES-MS und Aminosäureanalyse charakterisiert.

Eingegangen am 8. Februar 1996 [Z 8797]

## Stichworte: Proteinmimetica · Templat-synthesen

- [1] G. Tuchscherer, M. Mutter, *J. Biotechnol.* **1995**, *41*, 197.
- [2] G. Tuchscherer, B. Dörner, U. Sila, B. Kamber, M. Mutter, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 3559.
- [3] J. W. Bryson, S. F. Betz, H. S. Lu, D. J. Suich, H. X. Zhou, K. T. O'Neil, W. F. DeGrado, *Science* **1995**, *270*, 935.
- [4] J. P. Schneider, J. W. Kelly, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2169.
- [5] M. Mutter, S. Vuilleumier, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 535.
- [6] M. Mutter, G. Tuchscherer, C. Miller, K. H. Altmann, R. I. Carey, D. F. Wyss, A. M. Labhardt, J. E. Rivier, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1463.
- [7] G. Tuchscherer, M. Mutter, *J. Peptide Sci.* **1995**, *1*, 3.
- [8] G. Tuchscherer, C. Servis, G. Corradin, U. Blum, J. Rivier, M. Mutter, *Protein Sci.* **1992**, *1*, 1377.
- [9] K. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 30.
- [10] P. E. Dawson, S. B. H. Kent, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7263.
- [11] G. Tuchscherer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8419.
- [12] A. Nefzi, X. Sun, M. Mutter, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *36*, 229.
- [13] I. Ernest, J. Kalvoda, C. Sigel, G. Rihs, H. Fritz, M. J. J. Blommers, F. Raschdorf, E. Francotte, M. Mutter, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1539.
- [14] P. Domy, I. M. Eggleston, S. E. Cervigni, U. Sila, X. Sun, M. Mutter, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1255.
- [15] P. Domy, I. M. Eggleston, G. Esposito, S. Nicula, M. Mutter, *Biopolymers* **1996**, im Druck.
- [16] R. A. Houghton, C. Pinilla, S. E. Blondelle, J. R. Appel, C. T. Dooley, J. H. Cuervo, *Nature* **1991**, *354*, 84.
- [17] Nach der Cyclisierungstheorie ist die Cyclisierungs-Gleichgewichtskonstante *K* proportional zur Volumendichte *W(r)* der End-zu-End-Vektoren  $\langle r \rangle$ , wobei  $\langle \rangle$  das statistisch-mechanische Mittel von *r* über alle möglichen Loop-Konformationen bezeichnet. Unter der Annahme, daß in erster Näherung der flexible Loop in einer ungeordneten Konformation mit einer Gauß-Verteilung von  $\langle r \rangle$  vorliegt, nähert sich *W(r)* für eine bestimmte Distanz *r*, der reagierenden Kettenenden (*r*<sub>1</sub> entspricht der Distanz zwischen den Loop-Verankerungsstellen auf dem Templat) einem Maximalwert für *r*<sub>1</sub>  $\approx \langle r \rangle$ . Folglich sollte die Tendenz zum Ringschluß in Loop-Kondensationsreaktionen (*r*<sub>1</sub>  $\rightarrow \langle r \rangle$ ) höher sein als in regulären Cyclisierungsreaktionen (*r*<sub>1</sub>  $\rightarrow 0$ ). Siehe M. Mutter, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8307.
- [18] Y. Satow, G. H. Cohen, E. A. Padlan, D. R. Davies, *J. Mol. Biol.* **1986**, *593*, 190.
- [19] G. B. Bloomberg, D. Askin, A. R. Gargaro, M. J. A. Tanner, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4709.
- [20] R. W. Woody, *Peptides (NY)* **1985**, *7*, 15.
- [21] Diese Untersuchungen sind Gegenstand einer separaten Publikation.
- [22] J. M. Stewart, J. D. Young, *Solid Phase Peptide Synthesis*, 2. Aufl., Pierce Chemical, Rockford, IL, **1984**.
- [23] P. R. Gerber, *Biopolymers* **1992**, *32*, 1003.
- [24] P. R. Gerber, K. Müller, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1995**, *9*, 251.
- [25] P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience, New York, NY, **1969**.
- [26] G. Fransson, B. K. S. Lundberg, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3969.

## Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften eines achtkernigen Nickel(II)-Komplexes mit einer zentralen hexahedro-Ni<sub>8</sub>-Einheit\*\*

Juan Faus\*, Francisco Lloret, Miguel Julve, Juan M. Clemente-Juan, M. Carmen Muñoz, Xavier Solans und Mercedes Font-Bardia

Zur Zeit besteht großes Interesse an mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen, einer umfangreichen und strukturell vielfältigen Verbindungsklasse<sup>[1]</sup>. Mehrkernige High-spin-Nickel(II)-Komplexe wurden mit einer großen Zahl von Liganden isoliert, und ihre magnetischen Eigenschaften wurden intensiv untersucht<sup>[2]</sup>. Die meisten dieser Komplexe sind zweikernig, aber es wurden auch einige dreikernige und vierkernige Komplexe mit Cuban-artiger Struktur untersucht<sup>[2–4]</sup>. Komplexe mit einer noch größeren Zahl von Metallzentren sind sehr selten; ein paar fünfkernige Aggregate sind bekannt<sup>[5]</sup>. Vor kurzem wurde ein elfkerniger und ein cyclischer zwölfkerniger Komplex charakterisiert<sup>[4–6]</sup>.

Das Violurat-Ion,  $\text{H}_2\text{vi}^-$  ( $\text{H}_2\text{vi}^-$  = Violursäure (5-(Hydroxymino)-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-pyrimidintron)) ist ein zweizähniger Ligand mit starkem Feld, der über das Oxim-Stickstoffatom und das Sauerstoffatom einer benachbarten Carbonylgruppe an Übergangsmetall-Ionen koordiniert und so einen fünfgliedrigen Chelatring bildet (Abb. 1)<sup>[7]</sup>. Möglich erscheinen für den Liganden  $\text{H}_2\text{vi}^-$  zwei Koordinationsarten, da der Ligand die Metall-Ionen auch über das Oxim-Sauerstoffatom und das Sauerstoffatom der anderen benachbarten Carbonylgruppe binden könnte, in diesem Fall in Form eines sechsgliedrigen Chelat-rings. Damit könnte  $\text{H}_2\text{vi}^-$  auch als bis(zweizähniger) Brückengligand fungieren (Abb. 1). Diese Koordinationsweisen wurden jedoch bisher noch nicht gefunden.

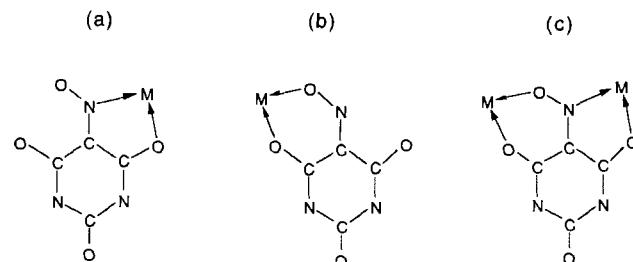


Abb. 1. Mögliche Koordinationsarten des Violurato-Liganden (die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt): a) zweizähnig-N,N; b) zweizähnig-O,O (unbekannt) und c) bis(zweizähnig) (verbrückend, diese Arbeit).

[\*] Prof. Dr. J. Faus, Dr. F. Lloret, Prof. Dr. M. Julve, J. M. Clemente-Juan  
Departamento de Química Inorgánica  
Facultad de Química  
Universidad de Valencia

Dr. Moliner 50, E-46100-Burjassot, Valencia (Spanien)

Telefax: Int. + 34/3864322

E-mail: Juan.Faus@uv.es

Dr. M. C. Muñoz

Departamento de Física Aplicada

Universidad Politécnica de Valencia

Prof. Dr. X. Solans, Dr. M. Font-Bardia

Departamento de Cristalografía

Mineralogía i Dipòsits Minerals

Universidad de Barcelona

[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) (Project PB94-1002) und dem Human Capital and Mobility Program (Network on Magnetic Molecular Materials from EECC) durch Grant ERBCHRX-CT920080.

Die Koordination an ein Metall-Ion erhöht die Acidität von  $\text{H}_2\text{vi}^-$  beträchtlich, so daß es viel leichter als im ungebundenen Zustand deprotoniert wird<sup>[8]</sup>. Das entstehende  $\text{Hvi}^{2-}$ -Ion sollte eher als Brückenzentrum wirken können, doch wurden bisher bei der Deprotonierung von Violurato-Komplexen keine mehrkernigen Verbindungen gefunden<sup>[8]</sup>.

Bei der Komplexbildung zwischen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{H}_2\text{vi}^-$  in einem Dimethylsulfoxid(DMSO)-Wasser-Gemisch (80/20) bildeten sich schrittweise einkernige 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe<sup>[9]</sup>. Der neutrale 1:2-Komplex ist in Wasser unlöslich und fällt quantitativ als  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{vi})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aus, während der anionische Komplex  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{vi})_3]^-$  aus Ethanol-haltigen Lösungen als Natriumsalz isoliert wurde<sup>[10]</sup>. Zwar wurde auch über Deprotonierungsprodukte dieser Komplexe berichtet<sup>[9, 10]</sup>, doch sind ihre Molekülstrukturen weiterhin unbekannt.

Wir berichten nun über die Darstellung, die Struktur und die magnetischen Eigenschaften der Verbindung **1**, die ein achtkerniges  $\text{Ni}^{II}$ -Komplex-Ion enthält, das aus einem kubischen Aggregat von Nickelatomen besteht, die durch zwölf  $\mu$ -Violurato-Liganden verbunden sind. Ein planarer achteckiger diamagnetischer Thiolatonicke(II)-Komplex wurde vor einigen Jahren charakterisiert<sup>[11]</sup>, jedoch ist **1** der einzige bisher bekannte paramagnetische achtkernige Nickel(II)-Komplex. Soweit wir wissen, wurde eine hexahedro- $\text{Ni}_8$ -Einheit bisher nur gefunden in den Verbindungen  $[\text{Ni}_8(\mu_4\text{-PPh})_6(\text{CO})_8]$ ,  $[\text{Ni}_8(\mu_4\text{-PPh})_6(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4]$  und  $[\text{Ni}_8(\mu_4\text{-PPh})_6\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_4]$ , drei nahe miteinander verwandten Metallclustern mit direkten Ni-Ni-Bindungen entlang der Würfelkanten<sup>[12]</sup>.

Schöne, schwarze, prismatische Kristalle von **1** wurden in hoher Ausbeute bei der Eintopfsynthese durch langsames Ausfällen aus wäßrigen, Kaliumacetat-Lösungen erhalten, die  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{H}_2\text{vi}^-$  im Molverhältnis  $C_L/C_M < 2$  enthalten. Die Formel konnte nicht aus den Ergebnissen der Elementaranalyse hergeleitet werden. Sie wurde anhand der Struktur im Kristall durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

In Kristallen von **1** liegen achtkernige  $[\text{Ni}_8(\text{Hvi})_{10}(\text{H}_2\text{vi})_2]^{6-}$ -Komplex-Ionen,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - und  $\text{K}^+$ -Ionen und eine großen Zahl von Kristallwassermolekülen vor. Jedes Anion besteht aus acht  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen, die an den Ecken eines Würfels mit der Kantenlänge 4.8 Å angeordnet und durch zwölf bis(zweizähnige) Violurato-Liganden verbunden sind (Abb. 2). Terminalen Liganden fehlen. Zu jeder Würfelfläche sind zwei Liganden jeweils coplanar, wobei die Oximato-Brücken an zwei gegenüberliegenden Kanten in die entgegengesetzte Richtung weisen. Die N-O-Bindungen schneiden die Kanten unter einem Winkel, der zwischen 23 und 53° liegt, so daß zwei Nickelatome in *trans*-Konformation miteinander verbunden sind. Soweit uns bekannt, ist dies eine neue Koordinationsart für einen  $\mu$ -Oximato-Liganden, und sie führt zu einem viel längeren Metall-Metall-Abstand als die übliche *cis*-Konformation<sup>[13]</sup>. Die sechsfach negative Ladung des Anions ist durch die Zahl der Gegenkationen bestimmt, einem  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - und vier  $\text{K}^+$ -Ionen, woraus wir schließen, daß von den zwölf Violurato-Liganden zehn  $\text{Hvi}^{2-}$ - und zwei  $\text{H}_2\text{vi}^-$ -Ionen sind. Es ist ziemlich wahrscheinlich, daß die unvollständige Deprotonierung der Liganden auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen ist. Jedes Nickel(II)-Ion ist an drei Liganden gebunden und oktaedrisch koordiniert. Zwei Metallumgebungen,  $\text{NiN}_3\text{O}_3$  und  $\text{NiO}_6$ , wechseln sich an den Würfelecken ab. Die Komplex-Einheit hat jedoch nur eine dreizählige und keine zweizählige Achse, wobei sich vier nicht-symmetriäquivalente Metall-Ionen und vier nicht-symmetriäquivalente Liganden ergeben.

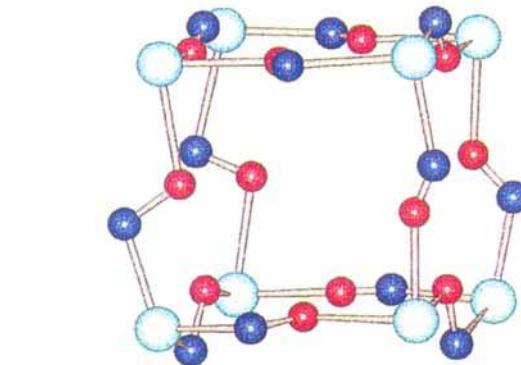
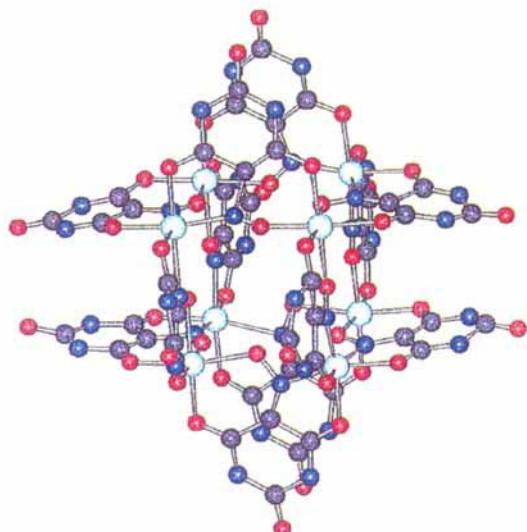


Abb. 2. Oben: Struktur von  $[\text{Ni}_8(\text{Hvi})_{10}(\text{H}_2\text{vi})_2]^{6-}$  im Kristall. Abstände [Å]: Ni-Ni 4.83–4.85, Ni-O 1.97–2.22, Ni-N 2.01–2.30. Die Nickelatome liegen 0.06–0.07 Å oberhalb und unterhalb der mittleren Ebenen der quadratischen Flächen, die miteinander Diederwinkel von 90° bilden. Die Diederwinkel zwischen den mittleren Ebenen der Violurato-Liganden und den Würfelflächen liegen zwischen 4 und 7°. Unten: Ausschnitt aus der Struktur von  $[\text{Ni}_8(\text{Hvi})_{10}(\text{H}_2\text{vi})_2]^{6-}$ . Nur die Nickel-Ionen und die Oximat-Gruppen der Violurato-Liganden sind gezeigt.

Wir können die Bildung dieses mehrkernigen Komplexes als das Ergebnis der Wechselwirkung zwischen monomeren  $[\text{Ni}(\text{Hvi})_3]^{4-}$ -Komplex-Ionen und  $\text{Ni}^{2+}$  betrachten.  $[\text{Ni}(\text{Hvi})_3]^{4-}$  kann als tris(zweizähniger) Ligand (O-Donor,  $\mu_3$ -Ligand) fungieren und drei  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen binden. Im resultierenden vierkernigen Komplexfragment sind die Verbindungslien vom zentralen Metall-Ion zu den endständigen Metall-Ionen wechselseitig senkrecht zueinander und definieren so die Ecke eines Würfels. Auch kann ein  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion drei dieser Komplexe mit derselben  $\text{Ni}_4$ -Gerüststruktur wie zuvor beschrieben binden. So ist die Bildung eines diskreten hexahedro- $\text{Ni}_8$ -Komplexes die natürliche Folge der räumlichen Anordnung von drei zweizähnigen Liganden um das Metall-Ion in einem oktaedrischen Komplex und der relativen Lage der beiden Donoratom-Paare in einer Violurato-Brücke. Die Synthese ähnlicher Homo- oder sogar Heterometallkomplexe mit kubischer Struktur sollte möglich sein, auch mit anderen Metallen.

Die magnetischen Eigenschaften von **1** sind in Abbildung 3 dargestellt. Das Produkt aus molarer magnetischer Suszeptibilität und absoluter Temperatur,  $\chi T$ , nimmt beim Abkühlen rasch ab; es ergibt sich eine sigmoidale Kurve. Der Wert von  $\chi T$  beträgt bei Raumtemperatur  $7.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , was wesentlich geringer als der für neun nicht miteinander wechselwirkende  $\text{Ni}^{II}$ -Ionen

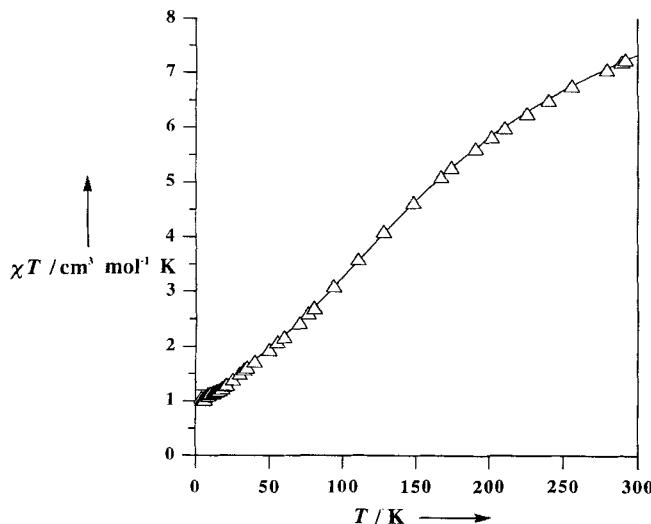


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit von  $\chi T$  von **1**. Dreiecke: experimentelle Werte; durchgezogene Linie: berechnete Kurve.

berechnete Wert ist. Diese Verringerung zeigt, daß zwischen Nickel(II)-Zentren im Abstand von 4.8 Å eine starke antiferromagnetische Wechselwirkung auftritt. Der Wert von  $\chi T$  beträgt bei 4 K ca.  $1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , was allein auf das isolierte  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Gegenion zurückzuführen ist; das kubische achtkernige Komplexanion ist diamagnetisch geworden.

Die magnetischen Daten wurden mit einem Spin-Hamilton-Operator  $\hat{H} = -J(\sum)S_iS_j$  ( $i < j$ ,  $i = 1-8$ ) analysiert. Die Rechnungen wurden mit einem allgemeinen Programm durchgeführt, das die isotropen Austauschwechselwirkungen zwischen den acht magnetischen Zentren mit demselben Spin,  $S = 1$ , berücksichtigt. Der wirksame Hamilton-Operator wurde in Form irreduzibler Tensoren unter Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems und mit der üblichen Methode sukzessiver Kopplungen geschrieben. Die theoretische Kurve stimmt mit den experimentellen Daten mit  $J = -60 \text{ cm}^{-1}$  und  $g = 2.27$  sehr gut überein. Für das  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ion wurde ein konstanter  $\chi T$ -Beitrag von  $1.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  angenommen. Der Grenzwert bei unendlicher Temperatur mit isolierten magnetischen Zentren beträgt  $11.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Diese starke Kopplung stimmt mit dem magnetischen Verhalten anderer Oximato-Liganden über ein<sup>[13]</sup> und zeigt deutlich die besondere Fähigkeit einer *trans*- $\mu$ -Oximat-Gruppe, elektronische Effekte zwischen entfernten Metall-Ionen zu vermitteln.

Das Energieniveaudiagramm ist kompliziert. Es besteht aus 1107 verschiedenen Spinzuständen, die zu neun verschiedenen Gesamtspin-Werten gehören, von  $S = 0$  bis zu  $S = 8$ . Der Grundzustand ist ein Singulett-Zustand, der höchste angeregte Zustand ist der einzige mit  $S = 8$ , wobei der energetische Abstand zwischen beiden ca.  $1600 \text{ cm}^{-1}$  beträgt.

#### Experimentelles

Synthese von **1**: 10 g Kaliumacetat und 249 mg (1 mmol) Nickel(II)-acetat-tetrahydrat wurden unter leichtem Erwärmen in 100 mL Wasser gelöst. Dann wurden 232.75 mg (1.33 mmol) Violursäure-monohydrat und 55.86 mg (1.33 mmol) LiOH in 50 mL Wasser gelöst zugegeben. Aus der entstandenen schwarzen Lösung fiel beim Stehenlassen ein schwarzer kristalliner Feststoff aus. Das Ausfallen begann innerhalb einiger Stunden und war nach etwa zwei Tagen abgeschlossen. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet (85% Ausbeute). Anal.: gef.: C 18.7, N 16.39, H 1.95%; ber.: C 19.12, N 16.7, H 2.18%. Die so erhaltenen Kristalle waren zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Kristallstrukturanalyse: trigonal, Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $a = b = 16.007(2)$ ,  $c = 36.284 \text{ Å}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 8051(2) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.840 \text{ g cm}^{-3}$ , pris-

matische Kristalle, Kristallabmessungen  $0.1 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ Å}$ ), Messung bei  $T = 293(2) \text{ K}$  im  $\omega/2\theta$ -Scan-Modus, 4351 gemessene unabhängige Reflexe ( $1.57^\circ < \theta < 27^\circ$ ), 2691 beobachtet mit  $I > 2\sigma(I)$ , Lorentz-, Polarisations-, keine Absorptionskorrektur,  $\mu = 1.826 \text{ mm}^{-1}$ , Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS [14]), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Verfahren der Kleinsten Fehlerquadrate mit 3349 Reflexen (SHELXL-93 [15]), 518 Parameter (sehr stark negative Intensitäten nicht einbezogen), H-Atome nicht gefunden,  $R = 0.0709$ ,  $R_w = 0.175$  (bezogen auf  $|F|^2$ ), max./min. Restelektronendichte  $0.820/-0.580 \text{ e Å}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-61“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

Ein eingegangen am 7. Februar 1996 [Z 8793]

**Stichworte:** Komplexe mit Stickstoffliganden · Magnetische Eigenschaften · Nickelverbindungen

- [1] I. G. Dance in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, S. 135.
- [2] L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, S. 276–287.
- [3] a) M. A. Halcrow, J. C. Huffman, G. Christou, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 971; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 889; b) M. A. Halcrow, J. Sun, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4167–4177.
- [4] A. J. Blake, E. K. Brechin, A. Codron, R. O. Gould, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1983.
- [5] E. G. Bakalbassis, E. Diamantopoulou, S. P. Perlepes, C. P. Raptopoulou, V. Tangoulis, A. Terzis, T. F. Zafiroopoulos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1347, zit. Lit.
- [6] A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2363.
- [7] a) J. Faus, M. Julve, F. Lloret, M. C. Muñoz, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2013; b) J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. A. Real, J. Sletten, *ibid.* **1994**, *33*, 5535.
- [8] a) F. Almazán, E. García-España, M. Mollar, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, X. Solans, N. Alins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2565; b) C. Bremard, G. Nowogrocki, S. Sueur, *ibid.* **1981**, 1856; c) J. M. Moratal, J. Faus, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *25*, L1.
- [9] E. García-España, J. M. Moratal, J. Faus, *Transition Met. Chem.* **1986**, *11*, 1.
- [10] J. Moratal, J. Faus, *Rev. Chim. Miner.* **1979**, *16*, 203.
- [11] I. G. Dance, M. L. Scudder, R. Secomb, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1201.
- [12] a) L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5046; b) D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenu, F. Rogel, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 160.
- [13] R. Ruiz, J. Sanz, B. Cervera, F. Lloret, M. Julve, C. Bois, J. Faus, M. C. Muñoz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1623; *ibid.* **1993**, 3035.
- [14] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 467.
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, A program for crystal structure refinement*, Universität Göttingen, 1993.